

PAT-NO: JP408158053A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08158053 A

TITLE: EVAPORATION OF GASEOUS METAL CHLORIDE IN
VAPOR PHASE
DEPOSITION

PUBN-DATE: June 18, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OGASAWARA, KEI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOKYO GAS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06304448

APPL-DATE: December 8, 1994

INT-CL (IPC): **C23C016/44**, H01M008/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an evaporating method of a gaseous metal chloride capable of evaporating continuously and stably a fixed amount of the gaseous metal chloride in the case where an oxide film is formed on a porous base material by a vapor phase deposition method.

CONSTITUTION: In the method for evaporating the gaseous metal chloride by heating metal chloride powder 25 filled in a heat resistant **boat** 21 in the case where the oxide film is formed on the porous base material 4 by the vapor phase

deposition method, the metal chloride powder 25 whose periphery is surrounded with a heat resistant ceramic granules 24 is filled in the inside of the heat resistant boat 21, and its upper part is covered with heat resistant fibers 23. Moreover, the upper side of the fibers 23 is covered with a porous ceramic plate 22 and the gaseous metal chloride is evaporated by heating the heat resistant boat 21.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-158053

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)IntCl⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/44

C

H 0 1 M 8/02

K 9444-4K

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-304448

(22)出願日 平成6年(1994)12月8日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 小笠原 慶

東京都世田谷区池尻4-9-24

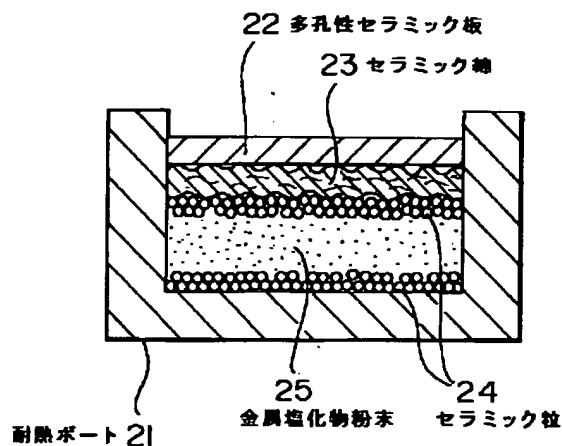
(74)代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54)【発明の名称】 気相蒸着法における金属塩化物の蒸発方法

(57)【要約】

【目的】 気相蒸着法により多孔質基板上に酸化物膜を形成する際に一定量の塩化物ガスを連続的に安定して蒸発させることができる金属塩化物の蒸発方法を提供すること。

【構成】 気相蒸着法により多孔質基板4上に酸化物膜を形成する際に耐熱ボート21に充填した金属塩化物粉末25を加熱して金属塩化物ガスを蒸発する方法において、耐熱性セラミック粒24で周囲を囲繞した金属塩化物粉末25を前記耐熱ボート21の内側に充填し、その上部を耐熱性セラミック綿23で覆い、さらに該耐熱性セラミック綿23の上を多孔性セラミック板22で覆い、耐熱ボート21を加熱することにより金属塩化物ガスを蒸発させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相蒸着法により多孔質基板上に酸化物膜を形成する際に耐熱ボートに充填した金属塩化物粉末を加熱して金属塩化物ガスを蒸発する方法において、耐熱性セラミック粒で周囲を囲繞した金属塩化物粉末を前記耐熱ボートの内側に充填し、その上部を耐熱性セラミック綿で覆い、さらに該耐熱性セラミック綿の上を多孔性セラミック板で覆い、前記耐熱ボートを加熱することにより金属塩化物ガスを蒸発させることを特徴とする気相蒸着法における金属塩化物の蒸発方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は気相蒸着法における金属塩化物の蒸発方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、酸素を酸化剤とし、水素、一酸化炭素やメタンなどを燃料として、燃料が本来持っている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池が、省資源、環境保護などの観点から注目されている。特に、イットリアなどをドーパしたジルコニア（YSZと称する）を電解質層として用い、ランタンクロマイト酸化物等をセパレータとして用いた平板型固体電解質燃料電池は、低コストでコンパクトであり、作動温度が高く、発電効率が良く、かつ高温廃熱の利用により総合効率が良く、コ・ジェネレーション用として有利なため研究開発が進んでいる。

【0003】 この燃料電池の電池性能は電池の内部抵抗、特にその中の構成材料のオーム抵抗により支配される。このオーム抵抗損失は抵抗率の最も高いYSZ固体電解質層を薄くすることで低減が可能となる。また、YSZ固体電解質層は電解質支持膜方式の電池を構成することにより、電解質自立方式に比べ大幅に薄膜化が可能となる。したがって、性能の良い支持膜型固体電解質燃料電池を構成するためにはNi-YSZサーメットである燃料極板（またはランタンマンガンナイト酸化物の空気極板でもよい）を多孔質基板とし、この上に薄い（一般的には1~200 μ m）酸化物膜であるYSZ電解質膜を成膜している。

【0004】 多孔質基板上に酸化物膜を形成する方法としては、スラリーコート法、ディップコート法、スリッパキャスト法等のいわゆるセラミックス法と気相蒸着法すなわちCVD（Chemical Vapor Deposition）-EVD（Electrochemical Vapor Deposition）法が用いられてきた。CVD-EVD法は例えば特開昭61-153280号に開示されている。

【0005】 この中で気相蒸着法はセラミックス法より薄いYSZ電解質膜を成膜することができ、また、このYSZ電解質膜は基板の電極と密着するので電池の内部抵抗が低く、分極の小さい高性能の固体電解質燃料電池を作製できる手法と考えられている。

【0006】 図3は気相蒸着法により固体電解質膜を作製する装置の概略構成を示す図である。

【0007】 図3に例示する固体電解質膜の作製装置は反応管2、電気炉1a、1b、1c、キャリアーガス供給管9、真空ポンプ10等から構成されている。反応管2は石英ガラス製で横置きに配置されている。反応管2の周囲に配置された3組の電気炉1a、1b、1cはそれぞれ独立に、200~230℃、500~700℃、1000~1150℃に温度制御される。電気炉1aは原料のZrCl₄を昇華し、電気炉1bはYCl₃を昇華し、電気炉1cは基板を加熱して膜成長を行う。

【0008】 反応管2の内部には各金属塩化物ZrCl₄、YCl₃を入れる2本の石英管8a、8bが突入し、また、TiCl₄をいれた容器11の中から蒸気を含んだアルゴンガスを導く管12が突入し、昇華した金属塩化物を均一に混合させるための混合板7を隔てて、Ni-YSZサーメットの電極基板4を先端に取り付けたアルミナ製密閉容器3が石英管8a、8bの反対側から突入している。膜成長の際、原料の気相拡散速度を速めるため、反応管2の内部を真空ポンプ10により減圧する。2本の石英管8a、8bと容器11にキャリアーガス供給管9が連結され、4% H₂ 混合のアルゴンガスが導入される。アルミナ製密閉容器3の中に酸化ガスの供給管13が突入している。

【0009】 上記構成になる固体電解質膜の作製装置を作動させるにあたり、電解質膜の原料である金属塩化物ZrCl₄、YCl₃およびTiCl₄をそれぞれ200~230℃、500~700℃および-20~0℃に保持し、形成される電解質膜中のY₂O₃固溶量が所定の濃度となるよう蒸発量を調節する。管13からアルミナ製密閉容器3の中に1~5% H₂ 混合のCO₂が酸化ガスとして導入される。

【0010】 基板4の周囲の密閉容器3の内部が所定の温度に到達したとき、ZrCl₄の蒸気とYCl₃の蒸気をTiCl₄の蒸気と共に所定流量のアルゴンキャリアーガスにて基板4の表面に輸送する。このとき、基板4の内側から拡散してきた酸化ガスと、原料であるジルコニウム、イットリウムおよびチタンの塩化物蒸気とが反応し、ただちにチタンを固溶したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）膜が多孔質アノード基板4の表面に生成し、徐々に基板4の孔が閉塞される。これがCVD反応である。これに続いてEVD反応が進行し、膜が成長する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述のCVD法による多孔質アノード基板4上へのYSZ膜の形成作業において、原料として用いられる金属塩化物ZrCl₄、YCl₃は耐熱性の石英管8a、8bに入れられ、加熱して蒸発され、キャリアーガスにより反応部へ運搬される。この際、金属塩化物ガスの供給量はキャリアーガスの流

3

量に応じて調節されている。

【0012】図2は従来の方法で金属塩化物ガスを蒸発させる耐熱ボートの断面図であるCVD法において、金属塩化物 $ZrCl_4$ 、 YCl_3 は図2に示すような従来の方法で耐熱ボート21に充填し、石英管8a、8bの中に入れて金属塩化物ガスを蒸発している。金属塩化物 $ZrCl_4$ 、 YCl_3 は吸湿性が大きく、耐熱ボート21に充填されたときに吸湿して潮解し、充填表面に気密性の薄膜が生成する。この状態で耐熱ボート21を加熱すると内部に閉じ込められたガスが膨張して内圧が上昇し、ある時点で気密性薄膜を破って爆発的に噴出する。したがって、噴出する前は耐熱ボート21から塩化物ガスが蒸発せず、したがって反応部である基板4の表面に供給されない。また、耐熱ボート21から爆発的に噴出した時にはその周辺に塩化物粉末を飛散させる。その結果、金属塩化物ガスの供給が断続し、供給量の調節が不可能となり、予定量の塩化物ガスを反応部へ供給してCVD反応およびEVD反応をスムーズに進行させることができないようになる。

【0013】本発明は上述の点に鑑みてなされたもので、気相蒸着法により多孔質基板上に酸化物膜を形成する際に一定量の金属塩化物ガスを連続的に安定して蒸発させることができる金属塩化物の蒸発方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は気相蒸着法により多孔質基板上に酸化物膜を形成する際に耐熱ボートに充填した金属塩化物粉末を加熱して金属塩化物ガスを蒸発する方法において、耐熱性セラミック粒で周囲を囲繞した金属塩化物粉末を前記耐熱ボートの内側に充填し、その上部を耐熱性セラミック綿で覆い、さらに該耐熱性セラミック綿の上を多孔性セラミック板で覆い、前記耐熱ボートを加熱することにより金属塩化物ガスを蒸発させることを特徴とする。

【0015】

【作用】金属塩化物粉末の周り全てに耐熱性セラミック粒を敷き詰めセラミック粒子間の隙間から逃気させるので、金属塩化物粉末の表面に気密性の膜を張らず、爆発を防止する。金属塩化物粉末の上部を耐熱性セラミック綿および多孔性セラミック板が覆っているため、これらは気孔を有する重しとなり、金属塩化物粉末が外部へ飛散するのを阻止し、蒸発した金属塩化物ガスのみを外へ排出させる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を図面に基づいて説明する。

【0017】図1は本発明の方法で金属塩化物ガスを蒸発させる耐熱ボートの断面図である。図3に例示した固体電解質膜の作製装置等に本発明の金属塩化物蒸発方法が実施される。本発明の金属塩化物蒸発方法を実施するにあたり、図1に示すように、耐熱ボート21の内側

4

に金属塩化物粉末25を充填する。その充填方法は次のようである。

【0018】まず、耐熱ボート21の内側で金属塩化物粉末25の上下に直径数ミリメートルのセラミック粒24を敷き詰める。換言すれば、金属塩化物粉末25をセラミック粒24でまぶす。次に、金属塩化物粉末25の上部のセラミック粒24の上をジルコニアウールのような耐熱性セラミックの綿23で覆う。さらに、この耐熱性セラミック綿23の上を多孔性セラミック板22、例えばジルコニア多孔板で覆う。この多孔性セラミック板22は重しとしても役立つ。

【0019】上記のように金属塩化物粉末25を充填した耐熱ボート21を、図3に示すように、耐熱性の石英管8a、8bに入れる。石英管8a、8bが電気炉1a、1bにより加熱されると金属塩化物粉末25からガスが蒸発する。塩化物ガスはアルゴンガス等のキャリアーガスにより反応部の電極基板4へ運搬される。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、気相蒸着法により多孔質基板上に酸化物膜を形成する際に、耐熱性セラミック粒で周囲を囲繞した金属塩化物粉末を耐熱ボートの内側に充填し、その上部を耐熱性セラミック綿で覆い、さらに耐熱性セラミック綿の上を多孔性セラミック板で覆い、耐熱ボートを加熱することにより金属塩化物ガスを蒸発させるように構成したので、次のような優れた効果が得られる。

(1) 金属塩化物粉末の周り全てに耐熱性セラミック粒を敷き詰めているので、金属塩化物が多少吸湿していても、セラミック粒子間の隙間から逃気するので金属塩化物粉末の表面全体が気密性の膜で覆われることが少なく、爆発が生じにくい。

(2) 上部に耐熱性セラミック綿および多孔性セラミック板が存在するので、仮りにガスの噴出が生じてもこれらが金属塩化物粉末の外部への飛散を阻止することができ、蒸発した金属塩化物ガスのみが安定的に反応部に供給され、CVD反応を進行させ、多孔質基板上に酸化物膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法で金属塩化物ガスを蒸発させる耐熱ボートの断面図である。

【図2】従来の方法で金属塩化物ガスを蒸発させる耐熱ボートの断面図である。

【図3】気相蒸着法により固体電解質膜を作製する装置の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 a 電気炉
- 1 b 電気炉
- 1 c 電気炉
- 2 反応管
- 3 密閉容器

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 08:20:49 JST 03/10/2007

Dictionary: Last updated 02/09/2007 / Priority:

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the method of heating the metal chloride powder with which the heat-resistant boat was filled up when forming an oxide film on a porosity board by the gaseous phase vapor-depositing method, and evaporating metal chloride gas The metal chloride powder which surrounded the circumference is filled up with a heat-resistant ceramic grain inside said heat-resistant boat. The evaporation method of the metal chloride in the gaseous phase vapor-depositing method characterized by evaporating metal chloride gas by covering the upper part in heat-resistant ceramic cotton, covering this heat-resistant ceramic cotton top with a porous ceramic board further, and heating said heat-resistant boat.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the evaporation method of the metal chloride in the gaseous phase vapor-depositing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Oxygen is made into an oxidizer and the fuel cell which transforms into direct electricity energy the chemical energy which fuel originally has attracts attention from viewpoints, such as saving resources and environmental protection, by using hydrogen, carbon monoxide, methane, etc. as fuel these days. [using the zirconia (YSZ is called) which doped ITTORIA etc. especially as an electrolyte layer / the monotonous type solid electrolyte fuel cell using the run TANKURO dynamite oxide etc. as a separator] It is compact at low cost, operating temperature is high, power generation efficiency is good, and by use of high temperature waste heat, since combined efficiency is high and it is advantageous as an object for cogeneration, research and development are progressing.

[0003] The battery performance of this fuel cell is governed by the internal resistance of a battery, especially the ohmic resistance of the component in it. Reduction of this ohmic resistance loss is attained by making thin the highest YSZ solid electrolyte layer of resistivity. Moreover, compared with an electrolyte independence method, thin film-ization of a YSZ solid electrolyte layer is sharply attained by constituting the battery of an electrolyte supporting lamella method. Therefore, the fuel polar plate (or the air pole board of a lantern comics night oxide may be used) which is a nickel-YSZ cermet in order to constitute a powerful supporting lamella type solid electrolyte fuel cell is used as a porosity board. The YSZ electrolyte membrane which is an oxide film thin (generally 1-200 micrometers) besides is formed.

[0004] As a method of forming an oxide film on a porosity board The slurry coat method, a dip coating method, What is called ceramic methods, such as the slip cast method, and the gaseous phase vapor-depositing method, i.e., the CVD(Chemical Vapor Deposition)-EVD (Electrochemical VaporDeposition) method, have been used. The CVD-EVD method is indicated by for example, the JP,61-153280,A number.

[0005] Since the gaseous phase vapor-depositing method can form a YSZ electrolyte membrane thinner than the ceramic method in this and this YSZ electrolyte membrane is stuck with the electrode of a substrate, the internal resistance of a battery is low and is considered to be the technique of the ability to produce the small highly efficient solid electrolyte fuel cell of polarization.

[0006] Drawing 3 is the figure showing the outline composition of the equipment which produces a solid-electrolyte membrane by the gaseous phase vapor-depositing method.

[0007] The production equipment of the solid-electrolyte membrane illustrated to drawing 3 consists of the reaction pipe 2, electric furnaces 1a, 1b, and 1c, a Carrier gas supply line 9, and vacuum pump 10 grade. The reaction pipe 2 is arranged every width by the product made from silica glass. Temperature control of 3 sets of electric furnaces 1a, 1b, and 1c arranged around the reaction pipe 2 is carried out independently at 200-230 degrees C, 500-700 degrees C, and 1000-1150 degrees C, respectively. An electric furnace 1a is $ZrCl_4$ of materials. Sublimating, an electric furnace 1b is YCl_3 . Sublimating, an electric furnace 1c heats a substrate and performs film growth.

[0008] In the inside of the reaction pipe 2, it is each metal chloride $ZrCl_4$ and YCl_3 . Two silica tubes 8a to put in, 8b rushes in and it is $TiCl_4$. The pipe 12 to which the argon gas which contained steam out of the put-in container 11 is led rushes in. The mixed board 7 for mixing the sublimated metal chloride uniformly was separated, and the airtight container 3 made from alumina which attached the electrode board 4 of the nickel-YSZ cermet at the tip has rushed in from the opposite side of silica tubes 8a and 8b. In order to speed up the gaseous phase diffusion velocity of materials in the case of film growth, the inside of the reaction pipe 2 is decompressed with the vacuum pump 10. The Carrier gas supply line 9 is connected with two

silica tubes 8a and 8b and a container 11, and it is H₂ 4%. Mixed argon gas is introduced. The feed pipe 13 of oxidization gas has rushed in into the airtight container 3 made from alumina. [0009] Metal chloride ZrCl₄ which are the materials of an electrolyte membrane in operating the production equipment of the solid-electrolyte membrane which becomes the above-mentioned composition, YCl₃ And TiCl₄ Y₂ O₃ in the electrolyte membrane which holds at 200-230 degrees C, 500-700 degrees C, and -20-0 degree C, respectively, and is formed An amount of evaporation is adjusted so that the amount of dissolution may serve as predetermined concentration. It is H₂ 1 to 5% in a pipe 13 to the airtight container 3 made from alumina. CO₂ of mixture It is introduced as oxidization gas.

[0010] It is ZrCl₄ when the inside of the airtight container 3 around a substrate 4 reaches a predetermined temperature. Steam and YCl₃ It is steam TiCl₄ It conveys to the surface of a substrate 4 in argon carry Argus of predetermined flux with steam. The oxidization gas diffused from the inner side of a substrate 4 at this time, and JIRUKONIUMU which is materials, Chloride steam of yttrium and titanium reacts, the ITTORIA fully-stabilized-zirconia (YSZ) film which dissolved generates titanium on the surface of the porosity anode board 4 immediately, and the hole of a substrate 4 is blockaded gradually. This is a CVD reaction. An EVD reaction advances following this and a film grows.

[0011]

[Problem to be solved by the invention] Metal chloride ZrCl₄ used as materials in the formation work of the YSZ film to the porosity anode board 4 top by an above-mentioned CVD method, and YCl₃ It is put in by the heat-resistant silica tubes 8a and 8b, heats and evaporates in them, and is carried by carry Argus to a reaction part. Under the present circumstances, the amount of supply of metal chloride gas is adjusted according to the flux of carry Argus.

[0012] Drawing 2 is metal chloride ZrCl₄ and YCl₃ in the CVD method which is the sectional view of a heat-resistant boat which evaporates metal chloride gas by the conventional method. The heat-resistant boat 21 was filled up with the conventional method as shown in drawing 2, it put in into silica tubes 8a and 8b, and metal chloride gas is evaporated. Metal chloride ZrCl₄ and YCl₃ Hygroscopicity is large, when the heat-resistant boat 21 is filled up, it absorbs moisture and deliquesces, and an airtight thin film generates on the restoration surface. If the heat-resistant boat 21 is heated in this state, the gas confined in the inside will expand and internal pressure will go up, and at a certain time, an airtight thin film is broken and it spouts explosively. Therefore, before spouting, chloride gas does not evaporate from the heat-resistant boat 21, therefore the surface of the substrate 4 which is a reaction part is not supplied. Moreover, when it blows off from the heat-resistant boat 21 explosively, chloride powder is dispersed around it. As a result, supply of metal chloride gas can be intermittent, regulation of the amount of supply can become impossible, a fixed quantity of chloride gas can be beforehand supplied to a reaction part, and a CVD reaction and an EVD reaction cannot be

smoothly advanced now.

[0013] This invention was made in view of the above-mentioned point, and when it forms an oxide film on a porosity board by the gaseous phase vapor-depositing method, it aims at offering the evaporation method of a metal chloride that it can be stabilized continuously and a fixed quantity of metal chloride gas can be evaporated.

[0014]

[Means for solving problem] In the method of heating the metal chloride powder with which the heat-resistant boat was filled up when this invention formed an oxide film on a porosity board by the gaseous phase vapor-depositing method in order to solve the above-mentioned technical problem, and evaporating metal chloride gas The metal chloride powder which surrounded the circumference is filled up with a heat-resistant ceramic grain inside said heat-resistant boat. The upper part is covered in heat-resistant ceramic cotton, this heat-resistant ceramic cotton top is further covered with a porous ceramic board, and it is characterized by evaporating metal chloride gas by heating said heat-resistant boat.

[0015]

[Function] Since the surroundings of metal chloride powder cover all with a heat-resistant ceramic grain and it is made to **** from the crevice between ceramic particles, an airtight film is not stretched on the surface of metal chloride powder, but explosion is prevented. Since heat-resistant ceramic cotton and a porous ceramic board have covered the upper part of metal chloride powder, these serve as a weight which has a stoma and make only the metal chloride gas which prevented and evaporated that metal chloride powder dispersed to the exterior discharge outside.

[0016]

[Working example] This invention is hereafter explained based on Drawings.

[0017] Drawing 1 is a sectional view of a heat-resistant boat which evaporates metal chloride gas by the method of this invention. The metal chloride evaporation method of this invention is enforced by the production equipment of the solid-electrolyte membrane illustrated to drawing 3 etc. In enforcing the metal chloride evaporation method of this invention, as shown in drawing 1, it is filled up with the metal chloride powder 25 inside the heat-resistant boat 21. The restoration method is as follows.

[0018] First, the upper and lower sides of the metal chloride powder 25 are covered with the ceramic grain 24 several millimeters in diameter by the inner side of the heat-resistant boat 21. If it puts in another way, the metal chloride powder 25 will be sprinkled with the ceramic grain 24. Next, the ceramic grain 24 top of the upper part of the metal chloride powder 25 is covered in the cotton 23 of heat-resistant ceramics like zirconia wool yarn. Furthermore, this heat-resistant ceramic cotton 23 top is covered with the porous ceramic board 22, for example, a zirconia madreporic plate. This porous ceramic board 22 serves also as a weight.

[0019] The heat-resistant boat 21 filled up with the metal chloride powder 25 as mentioned above is put into the heat-resistant silica tubes 8a and 8b, as shown in drawing 3 . If silica tubes 8a and 8b are heated with electric furnaces 1a and 1b, gas will evaporate from the metal chloride powder 25. Chloride gas is carried by carry Argus, such as argon gas, to the electrode board 4 of a reaction part.

[0020]

[Effect of the Invention] As explained above, when forming an oxide film on a porosity board by the gaseous phase vapor-depositing method according to this invention The metal chloride powder which surrounded the circumference is filled up with a heat-resistant ceramic grain inside a heat-resistant boat. The upper part is covered in heat-resistant ceramic cotton, a heat-resistant ceramic cotton top is further covered with a porous ceramic board, and since it constituted so that metal chloride gas might be evaporated by heating a heat-resistant boat, the following outstanding effects are acquired.

(1) Since the surroundings of metal chloride powder have covered all with the heat-resistant ceramic grain, even if the metal chloride has absorbed moisture somewhat, since it **** from the crevice between ceramic particles, it is rare to cover the whole surface of metal chloride powder by an airtight film, and hard to produce explosion.

(2) since heat-resistant ceramic cotton and a porous ceramic board exist in the upper part Even if jet of gas arises temporarily, these can prevent scattering to the exterior of metal chloride powder, only the metal chloride gas which evaporated is stably supplied to a reaction part, a CVD reaction is advanced, and an oxide film can be formed on a porosity board.

[Translation done.]